

PROCESS FOR PREPARING CI ACID RED 42**Publication number:** FR2303839**Publication date:** 1976-10-08**Inventor:****Applicant:** HOECHST AG (DE)**Classification:****- international:** *C09B29/28; C09B29/30; C09B41/00; C09B67/10; C09B67/24; C09B29/00; C09B41/00; C09B67/00;*
(IPC1-7): C09B29/30; D06P1/06; D06P3/02**- european:** C09B29/30; C09B41/00B; C09B67/00B5B;
C09B67/00P2**Application number:** FR19760006930 19760311**Priority number(s):** DE19752510413 19750311; DE19762605416 19760212**Also published as:**

JP51112839 (A)

GB1537365 (A)

CH587889 (A5)

IT1062443 (B)

Report a data error here

Abstract not available for FR2303839

Abstract of corresponding document: **GB1537365**

1537365 Preparation of monoazo dyestuff HOECHST AG 11 March 1976 [11 March 1975 12 Feb 1976] 09877/76 Heading C4P The monoazo dyestuff C.I. Acid Red 42 which, in the form of its sodium salt, has the Formula (I) is prepared in the form of its free acid and having an electrolyte content of less than 15% by weight, by diazotizing 2-amino-diphenylsulphone, in the form of a suspension or solution in an aqueous mineral acid, and coupling the product with 2- amino - 8 - naphthol - 6 - sulphonic acid at from 0 to 30 C. and at a pH of from 0.5 to 3.5 (the pH being adjusted if necessary by the addition of an acid-binding alkali metal or alkaline earth metal salt of an inorganic acid or of a saturated C 1 to C 3 aliphatic carboxylic acid) heating the resulting dyestuff suspension to from 40 to 130 C. and in a closed vessel when heating to above 100 C., and isolating the dyestuff from the suspension at from 30 to 100 C., and optionally washing the resulting dyestuff with a 1.5 to 10% by weight aqueous solution of an alkali metal salt of a strong inorganic acid. The dyestuff prepared by the above process gives bluish red shade to wool and synthetic polyamide fibres.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(1) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 303 839

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 06930

(54) Procédé de préparation d'un colorant azoïque à propriétés technologiques améliorées.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 09 B 29/30; D 06 P 1/06, 3/02.

(22) Date de dépôt 11 mars 1976, à 14 h 20 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demandes de brevets déposées en République Fédérale d'Allemagne le
11 mars 1975, n. P 25 10 413.6 et le 12 février 1976, n. P 26 05 416.0 au nom de
la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 41 du 8-10-1976.

(71) Déposant : Société dite : HOECHST AKTIENGESellschaft. Société par actions, résidant
en République Fédérale d'Allemagne.

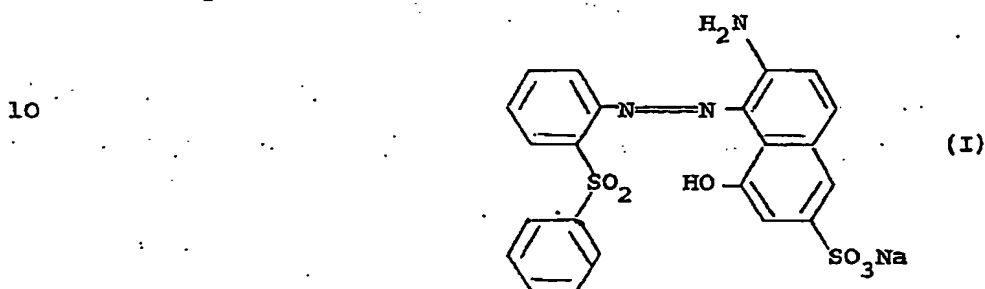
(72) Invention de :

(73) Titulaire : Idem (71)

(74) Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

La présente invention concerne un procédé amélioré pour la préparation du colorant C.I. Acid Red 42 ayant des propriétés technologiques améliorées, des compositions tinctoriales contenant ce colorant ainsi que leur application à la teinture et à l'impression de matières fibreuses contenant de l'azote.

Le colorant C.I. Acid Red 42 qui, sous la forme de son sel sodique, répond à la formule I



teint des matières fibreuses naturelles ou synthétiques contenant de l'azote, telles que la laine et des fibres de polyamides, en nuances rouge tirant sur le bleu, d'une bonne solidité au mouillé et à la lumière. Des procédés pour la préparation de ce colorant sont connus.

Suivant le brevet allemand N° 610.067, on prépare ce colorant en agitant la 2-amino-diphényl-sulfoné dans l'acide sulfurique et en diazotant par le nitrite de sodium. Après neutralisation de l'acide minéral en excès, on ajoute, à la solution diazoïque, une suspension acide de l'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique.

Suivant BIOS 1548, 47, on agite la 2-aminodiphényl-sulfone dans l'acide chlorhydrique et on diazote avec le nitrite de sodium. On fait ensuite arriver la solution du sel de diazonium dans une suspension de l'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique. Après copulation, on sépare le colorant par filtration, on l'agite dans une solution de chlorure de sodium, on le filtre à nouveau et, après séchage, on le dilue avec du sel pour obtenir le pouvoir tinctorial standard.

Le colorant C.I. Acid Red 42, préparé suivant ces méthodes classiques, ne teint la laine et des matières fibreuses

de Polyamides qu'en nuances ternes. En outre, les solutions du colorant, les bains de teinture ou les pâtes d'impression s'épaississent lors du refroidissement même pour une faible concentration du colorant, en donnant un gel qui ne coule pas, de sorte qu'on ne peut plus s'en servir pour la teinture en continu de fibres de polyamides destinées à des tapis.

En raison de la fluidité insuffisante et du manque d'homogénéité de la pâte d'impression, on ne peut obtenir sur la laine et les fibres de polyamides que des impressions marquées de points.

La Demanderesse a trouvé un procédé amélioré pour la préparation d'un colorant C.I. Acid Red 42 à propriétés technologiques améliorées, sous sa forme acide et dont la teneur en électrolytes étrangers est inférieure à 15 %, et de préférence à 10 % en poids, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on agite ou dissout la 2-aminodiphényl-sulfone dans un acide minéral aqueux, on diazote et on copule avec l'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique à un pH de 0,5 à 3,5, pH que l'on ajuste à l'aide de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, fixateurs d'acides, et de préférence solubles dans l'eau, d'acides minéraux ou d'acides carboxyliques aliphatiques saturés contenant de 1 à 3 atomes de carbone, on chauffe la suspension du colorant obtenue à une température allant de 40 à 130°C, on sépare le colorant à 30 - 100°C par filtration ou essorage et on lave éventuellement le colorant avec une solution aqueuse à 1,5 - 10 % en poids environ, de préférence acide, de sels de métaux alcalins d'acides minéraux forts.

Dans le procédé de l'invention, on agite ou dissout de préférence la 2-amino-diphénylsulfone, soit à la température ambiante, soit à une température plus élevée, dans un acide minéral aqueux, comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, par exemple dans l'acide chlorhydrique à 30 % environ ou dans l'acide sulfurique à 20 % ou bien dans l'acide chlorhydrique à 20 % à la température d'ébullition, et on diazote ensuite, après refroidissement entre +15° et -10°C, de préférence entre +10° et +4°C, par le nitrite de sodium. Comme agents de diazotation conviennent, par exemple, le nitrite de sodium ou l'acide nitrosyl-sulfurique.

Après avoir réglé convenablement le pH, on ajoute le copulant à l'état de suspension aqueuse acide ou sous forme pulvérulente à la solution diazotique. On peut préparer la suspension du copulant en acidifiant une solution aqueuse du sel, par exemple du sel sodique, de l'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique à un pH de 1 à 4, à la suite de quoi l'acide précipite sous la forme de cristaux fins.

Parmi les sels sodiques et potassiques utilisables pour l'ajustement du pH du mélange réactionnel de copulation, on citera, en premier lieu, le carbonate de sodium ou de potassium, le bicarbonate de sodium, l'acétate de sodium, le phosphate trisodique et le borate de sodium. Le pH de copulation sera de préférence compris entre 0,8 et 3,0 et, mieux encore, entre 1,0 et 1,5. Il est avantageux que le pH soit voisin de 1,2, par exemple compris entre 1,1 et 1,3.

La copulation terminée, laquelle a été effectuée à une température comprise entre 0° et 30°C, on chauffe entre 40 et 130°C la suspension du colorant résultante, en utilisant un récipient clos (autoclave) lorsqu'on travaille à une température supérieure à 100°C. De préférence, on chauffe à une température allant de 80 à 120°C, ou de 80 à 105°C, et de préférence entre 90 et 100°C environ. La durée du chauffage et du maintien à une température donnée a peu d'influence sur la purification réalisée et est comprise par exemple entre 5 et 30 minutes.

On refroidit ensuite ou laisse revenir à une température allant de 30 à 100°C, de préférence de 30 à 70°C, en particulier de 60 à 70°C, et on isole le colorant en milieu pauvre en électrolytes étrangers, par exemple par filtration ou par centrifugation.

Ces préparations tinctoriales conformes à l'invention contiennent de préférence de 30 à 85 % en poids du colorant préparé, selon l'invention, de 10 à 70 % en poids d'un diluant non ionogène, éventuellement de 0,02 à 1,5 % en poids d'un agent anti-poussière, de 0,5 à 10 % en poids d'un mouillant et de 1 à 10 % en poids d'un colorant de nuance.

Pour obtenir une teneur en électrolytes étrangers inférieure, de préférence, à 10 % en poids par rapport au colorant anhydre, il est souvent indiqué de séparer la liqueur-mère

en grande partie ou en totalité par un lavage du colorant avec une solution de sels électrolytes. On utilisera, de préférence, des solutions aqueuses, à 2 - 8 % environ ou à 2,5 - 5 %, de sels sodiques ou potassiques d'acides minéraux forts, par exemple le chlorure de sodium ou de potassium, le sulfate de sodium, l'hydrogénosulfate de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium, afin d'éviter le passage de la forme acide du colorant à une forme saline par échange d'ions. Le pH des solutions de lavage est compris entre 0,5 et 5, et de préférence entre 1 et 3.

Les solutions préférées pour le lavage sont celles pouvant entraîner la liqueur-mère adhérente, mais ne dissolvant pas notablement le colorant lui-même et en le laissant inaltéré sous sa forme d'acide libre. Comme solutions de lavage particulièrement convenables, on mentionnera par exemple des solutions de chlorure de sodium à 2,5 - 4 %, acidifiées par l'acide chlorhydrique, ou des solutions de sulfate de sodium à 5 - 8 % environ, acidifiées par l'acide sulfurique, ou des solutions de NaH_2PO_4 à 4 - 5 % environ, acidifiées par l'acide phosphorique.

Après la filtration ou le lavage, on essore le colorant aussi complètement que possible et on le sèche à l'étuve, éventuellement à une température supérieure à 100 - 120°C.

A partir du colorant obtenu ainsi conformément à l'invention, on peut préparer, après son séchage, des compositions par broyage avec des excipients non ioniques, par exemple la dextrine, la maltodextrine, le saccharose ou la carboxyméthylcellulose, compositions auxquelles on ajoute éventuellement des agents anti-poussière, des mouillants ou des colorants pour le nuancement.

Les compositions de ce type peuvent contenir, ou être constituées de, 30 à 85 % en poids du colorant préparé suivant le procédé conforme à l'invention, 10 à 70 % en poids d'un excipient non-ionique, éventuellement 0,02 à 1,5 % en poids d'un agent anti-poussière, 0,5 à 10 % en poids d'un mouillant et 1 à 10 % en poids d'un colorant pour le nuancement.

Le colorant C.I. Acid Red 42 préparé suivant ce nouveau procédé teint, à l'état de colorant pur ou sous la forme de compositions, les fibres naturelles et synthétiques, contenant de l'azote, en nuances beaucoup plus pures et avec un

meilleur rendement du colorant, que le colorant C.I. Acid Red 42 préparé suivant le procédé (cité plus haut) de l'état antérieur de la technique.

Un autre avantage est le comportement rhéologique beaucoup plus avantageux, en ce que les solutions, bains et pâtes d'impression ne se gélifient pas ; par suite les pâtes d'impression, ne se gélifiant pas, fournissent des impressions exemptes de points et les bains de teinture exempts de gel permettent d'obtenir des teintures uniformes et sans taches. Un bon comportement rhéologique des bains de teinture et des pâtes d'impression est d'un intérêt capital pour toutes les méthodes de teinture et d'impression en continu. C'est seulement si on peut doser exactement les solutions de colorant ou les pâtes d'impression contenues dans des réservoirs qu'il est possible d'obtenir l'uniformité des teintures et impressions.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention. Les parties et pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

EXEMPLE 1 :

(a) Dans 2200 parties d'acide chlorhydrique à 31 %, on agite 233 parties de 2-aminodiphénylsulfone. A la suspension chlorhydrique, on ajoute 1250 parties de glace et on ajoute ensuite, goutte à goutte, 133 parties d'une solution à 40 % de nitrite de sodium, tout en maintenant la température à +4 - +10°C, par addition éventuelle de glace. Après avoir agité pendant 2 heures, on élimine le nitrite en excès en ajoutant 1 partie d'acide amidosulfonique et on clarifie par filtration. Tout en agitant énergiquement, on ajoute 239 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique sous la forme d'une suspension dans 1100 parties d'eau. On porte le pH du mélange de copulation à 1,2 par introduction de 3000 parties de phosphate de trisodium dodécahydraté. La copulation terminée, on chauffe le mélange à 100°C et, après refroidissement à 90°C, on filtre. On lave avec 4200 parties d'une solution aqueuse contenant 120 parties de chlorure de sodium et 45 parties d'acide chlorhydrique à 31 %. On sèche à 100°C le gâteau de filtration bien essoré. On obtient 465 parties d'un colorant en poudre dont la teneur

en électrolytes étrangers est inférieure à 10 %. Cette poudre contient le colorant sous sa forme acide.

- (b) On agite 5 parties du colorant préparé sous a) et 5 parties du colorant C.I. Acid Red 42 qui a été préparé suivant le procédé décrit dans BIOS 1548, 47 et qui a la même concentration (teneur en colorant), dans 1000 parties chacun d'eau froide. Tandis qu'on obtient, à partir du colorant préparé conformément à l'invention, une solution bien fluide, le colorant suivant BIOS 1548, 47, fournit des pâtes grumeleuses et gélatineuses.

Si l'on dissout 5 parties de chacun de ces colorants dans 1000 parties d'eau bouillante, on obtient, après refroidissement, une solution fluide à partir du colorant préparé conformément à l'invention et des pâtes gélatineuses à partir du colorant suivant BIOS.

- (c) On dissout 1 partie du colorant préparé suivant a) et 1 partie du colorant préparé suivant le procédé décrit dans BIOS, chacun dans 1000 parties d'eau chaude. Avec ces solutions des colorants, on teint de la laine et des fibres en polyamides en milieu acétique bouillant. Les teintures rouge tirant sur le bleu, obtenues avec le colorant préparé conformément à l'invention, donnent, sur les deux substrats, des nuances plus intenses et plus limpides.

- (d) On soumet le colorant préparé conformément à l'invention et le colorant préparé de la manière connue à un essai comparatif de teinture en continu de polyamides pour tapis. A cet effet, on dissout 5 parties de chaque colorant, avec addition de 8 parties d'un épaississant à base de farine de caroube, dans 987 parties d'eau à 40°C. Le bain de teinture du colorant préparé suivant le procédé connu a une consistance gélatineuse. En raison des inégalités de concentrations du colorant entre les particules gélatineuses et le liquide résiduel, les polyamides ainsi teints sont localement marqués de points plus foncés. Le colorant préparé suivant l'invention fournit au contraire des teintures bien unies et plus limpides.

EXEMPLE 2 :

Dans 2200 parties d'acide chlorhydrique à 31 %, on agite 233 parties de 2-amino-diphényl-sulfone et on ajoute à

cette suspension chlorhydrique 1 250 parties de glace. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 133 parties d'une solution à 40 % de nitrite de sodium, tout en maintenant la température entre +4 et +10°C, au besoin par addition de glace. Après avoir agité pendant 2 heures, on détruit le nitrite en excès par addition de 1 partie d'acide amidosulfonique et on clarifie par filtration. Tout en agitant énergiquement, on ajoute 239 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique sous la forme d'une suspension dans 1100 parties d'eau. On porte le pH du mélange de copulation à 1,2 en 20 minutes par addition de 2600 parties d'acétate de sodium. La copulation terminée, on chauffe le mélange à 90 - 95°C, on laisse refroidir tout en agitant énergiquement, et on essore à 60 - 70°C. On lave avec 2400 parties d'une solution aqueuse contenant 220 parties de sulfate de sodium et 10 parties d'acide sulfurique concentré.

On sèche à 100°C le gâteau de filtration bien essoré et on obtient 460 parties d'un colorant en poudre, dont la teneur en électrolytes étrangers est inférieure à 10 %. On soumet ce colorant, obtenu sous sa forme acide, aux mêmes essais que ceux décrits à l'exemple 1 b) - d). On constate le même comportement avantageux que celui décrit à l'exemple 1 a).

En plus du lavage avec la solution sulfurique du sulfate de sodium, après séparation par filtration du colorant résultant de la copulation, un lavage avec 600 parties d'eau glacée peut encore abaisser considérablement la teneur du gâteau de filtration en liqueur-mère résiduelle et en sels.

EXEMPLE 3 :

Dans 368 parties d'acide phosphorique à 89 %, on introduit en agitant 117 parties de 2-amino-diphénylsulfone et on ajoute goutte à goutte à la solution, en 60 minutes, 165 parties d'acide nitrosylsulfurique à 40,6 % à une température de + 15 à + 20°C. Après avoir agité pendant 2 heures, on élimine le nitrite en excès par addition de 1 partie d'acide amidosulfonique.

Tout en agitant énergiquement, on ajoute 120 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique sous forme d'une suspension dans 1100 parties d'eau.

Cette suspension se prépare de la façon suivante :
on agite 120 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique dans
150 parties d'eau en même temps qu'on introduit goutte à goutte
67 parties de lessive de soude à 30 %, on ajoute 250 parties
5 de glace et on précipite l'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique
en ajoutant goutte à goutte 175 parties d'acide phosphorique à
89 %.

On amène le pH du mélange de copulation à 1,5 par in-
troduction de 580 parties de carbonate de sodium. La copulation
10 terminée, on chauffe le mélange à 110°C, on refroidit à 50°C
et on sépare le colorant par centrifugage. On lave sur filtre
avec 2100 parties d'une solution aqueuse contenant 60 parties
de chlorure de sodium et 23 parties d'acide chlorhydrique à 31 %.
On sèche à 100°C le gâteau de filtration bien essoré. On obtient
15 235 parties d'un colorant en poudre, dont la teneur en électro-
lytes étrangers est inférieure à 10 %. Si l'on soumet le colo-
rant, en poudre, ainsi obtenu sous sa forme acide, aux essais
décrits à l'exemple 1 b) - d), on constate que ce colorant a
le même comportement avantageux que celui décrit à l'exemple 1.

20 EXEMPLE 4 :

Dans un mélange de 500 g d'acide sulfurique concentré
et de 540 g de glace, on introduit 233 g de 2-amino-diphénylsul-
fone. Entre 8° et 15°, on diazote par addition, goutte à goutte,
de 317 g d'acide nitrosyl-sulfurique à 40,6 %. Après avoir agité
25 pendant 2 heures, on élimine l'agent de diazotation en excès
par addition d'un gramme d'acide amidosulfonique. On ajoute
ensuite 1250 g d'eau glacée et on clarifie la solution par fil-
tration. La synthèse subséquente (copulation) et le traitement
du colorant s'effectuent comme à l'exemple 1. Le colorant obte-
30 nu ainsi que les teintures obtenues avec celui-ci présentent, en
ce qui concerne la nuance, le rendement et la fluidité (absence
de la formation de gel), les mêmes qualités que le colorant
obtenu suivant l'exemple 1 et les teintures résultantes.

EXEMPLE 5 :

35 Dans 220 parties d'acide chlorhydrique à 31 %, on agi-
te 23 parties de 2-aminodiphénylsulfone et on ajoute à la
suspension chlorhydrique 125 parties de glace. On ajoute ensuite,
goutte à goutte, 13 parties d'une solution à 40 % de nitrite de

sodium, tout en maintenant la température entre +4 et +10°C, au besoin par addition de glace. Après avoir agité pendant 2 heures, on élimine le nitrite en excès par addition de 0,5 partie environ d'acide amidosulfonique et on clarifie par filtration.

- 5 Tout en agitant énergiquement, on ajoute 23,8 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique sous la forme d'une suspension dans 110 parties d'eau. On amène le pH du mélange de copulation à 1,5 environ en 20 minutes par introduction d'acétate de sodium. La copulation terminée, on chauffe le mélange à 90 - 95°C, 10 on laisse ensuite refroidir tout en agitant énergiquement et on essore à 60 - 70°C. On lave avec 80 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydrogénosulfate de sodium.

- On sèche à 100°C le gâteau de filtration bien essoré et on obtient 45 parties de colorant en poudre, dont la teneur 15 en électrolytes étrangers est inférieure à 10 %. On soumet le colorant obtenu sous sa forme acide aux mêmes essais que décrits à l'exemple 1 b) - d), où il montre le même comportement avantageux que le colorant préparé suivant l'exemple 1 a).

- En plus du lavage avec la solution d'hydrogénosulfate 20 de sodium, après la filtration du colorant résultant de la copulation, un lavage avec 60 - 80 parties d'eau glacée peut encore abaisser beaucoup la teneur en liqueur-mère résiduelle du gâteau de filtration.

EXEMPLE 6 :

- 25 Dans 2200 parties d'acide chlorhydrique à 31 %, on agite 233 parties de 2-amino-diphénylsulfone et on ajoute, à la suspension chlorhydrique, 1250 parties de glace. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 133 parties d'une solution à 40 % de nitrite de sodium tout en maintenant la température à +4 - +10°C, 30 au besoin par addition de glace. Après avoir agité pendant 2 heures, on élimine le nitrite en excès par addition de 1 partie d'acide amidosulfonique et on clarifie par filtration. Tout en agitant énergiquement, on ajoute 239 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique sous forme de suspension dans 35 1100 parties d'eau. On ajuste le pH du mélange de copulation à 1,2 en 20 minutes par l'introduction de 2600 parties d'acétate de sodium. La copulation terminée, on chauffe le mélange à 80°C, on laisse ensuite refroidir en agitant et on essore à 70°C.

On lave avec 1000 parties d'une solution de lavage aqueuse contenant 100 parties d'hydrogénophosphate de sodium monohydraté.

On sèche à 100°C le gâteau de filtration bien essoré et on obtient 450 parties environ de colorant en poudre, dont la teneur en électrolytes étrangers est inférieure à 10 %. On soumet le colorant, obtenu sous sa forme acide, aux mêmes essais que décrits à l'exemple 1 b) - d), où il montre le même comportement avantageux que le colorant préparé suivant l'exemple 1 a).

En plus du lavage avec la solution acide d'hydrogénophosphate de sodium, après filtration du colorant résultant de la copulation, un lavage avec 700 parties environ d'eau glacée peut diminuer encore fortement la teneur du gâteau de filtration en liqueur-mère résiduelle et en sels.

EXEMPLE 7 :

Dans 2200 parties d'acide sulfurique à 25 %, on agite 233 parties de 2-amino-diphénylsulfone et on ajoute à la suspension sulfurique 1250 parties de glace. On ajoute ensuite goutte à goutte 133 parties d'une solution à 40 % de nitrite de sodium, tout en maintenant la température entre +4 et +10°C, au besoin par addition de glace. Après avoir agité pendant 2 heures, on élimine le nitrite en excès par addition de 1 partie d'acide amidosulfonique et on clarifie par filtration. Tout en agitant énergiquement on ajoute 239 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique sous forme d'une suspension dans 1100 parties d'eau. On amène le pH du mélange réactionnel de copulation à 1,0 en 20 minutes par introduction de 1800 parties de bicarbonate de sodium. La copulation terminée, on chauffe le mélange à 100°C, on laisse ensuite refroidir tout en agitant énergiquement et on essore à 70°C. On lave avec 3600 parties d'une solution aqueuse, contenant 330 parties de sulfate de sodium et 15 parties d'acide sulfurique concentré.

On sèche à 100°C le gâteau de filtration bien essoré et on obtient 460 parties environ d'un colorant en poudre, dont la teneur en électrolytes étrangers est inférieure à 10 %. On soumet le colorant obtenu sous sa forme acide aux essais décrits à l'exemple 1 b) - d), où il montre le même comportement avantageux que le colorant préparé suivant l'exemple 1 a).

EXEMPLE 8 :

Dans 220 parties d'acide chlorhydrique à 31 % on agite 233 parties de 2-amino-diphénysulfone et on ajoute, à la suspension chlorhydrique, 1250 parties de glace. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 133 parties d'une solution à 40 % de nitrite de sodium, tout en maintenant la température entre +4 et +10°C, au besoin par addition de glace. Après avoir agité pendant 2 heures, on élimine le nitrite en excès par addition de 1 partie d'acide amidosulfonique et on clarifie par filtration. Tout en agitant énergiquement, on ajoute 239 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique sous forme d'une suspension dans 1100 parties d'eau. On amène le pH du mélange de copulation à 1,2 en 20 minutes par introduction de 2200 parties de carbonate de calcium. La copulation terminée, on chauffe le mélange à 90 - 95°C, on laisse ensuite refroidir tout en agitant énergiquement et on essore à 60 - 70°C. On lave avec 2400 parties d'une solution aqueuse, contenant 220 parties de sulfate de sodium et 10 parties d'acide sulfurique concentré.

On sèche à 100°C le gâteau de filtration bien essoré et on obtient 460 parties d'un colorant en poudre, dont la teneur en électrolytes étrangers est inférieure à 10 %. On soumet le colorant obtenu sous sa forme acide aux mêmes essais que ceux qui ont été décrits à l'exemple 1 b) - d), où il montre le même comportement avantageux que le colorant préparé suivant l'exemple 1 a).

En plus du lavage avec la solution de sulfate de sodium dans l'acide sulfurique, après filtration du colorant résultant de la copulation, un lavage avec 600 parties d'eau glacée abaisse encore considérablement la teneur en liqueur-mère résiduelle et en sels du gâteau de filtration.

EXEMPLE 9 :

Dans 2200 parties d'acide chlorhydrique à 31 % on agite 233 parties de 2-amino-diphénysulfone et on ajoute à

- la suspension chlorhydrique 1250 parties de glace. On ajoute ensuite, goutte à goutte , 133 parties d'une solution à 40 % de nitrite de sodium, tout en maintenant la température à $+4 - +10^{\circ}\text{C}$, au besoin par addition de glace. Après avoir
- 5 agité pendant 2 heures, on élimine le nitrite en excès par addition de 1 partie d'acide amidosulfonique et on clarifie par filtration. Tout en agitant énergiquement, on ajoute 239 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique sous forme d'une suspension dans 1100 parties d'eau. On amène le pH du
- 10 mélange de copulation à 1,2 en 20 minutes par introduction de 2600 parties d'acétate de sodium. La copulation terminée, on chauffe le mélange à $90-95^{\circ}\text{C}$, on laisse refroidir tout en agitant énergiquement et on essore à $60-70^{\circ}\text{C}$. On lave avec 4200 parties d'une solution que l'on a préparée en agitant.
- 15 120 parties de chlorure de sodium et 45 parties d'acide chlorhydrique à 31 % dans 1400 parties d'eau et en complétant ensuite avec de l'eau jusqu'à 4200 parties.

- On sèche à 100°C le gâteau de filtration bien essoré et on obtient 465 parties d'un colorant dont la teneur
- 20 en chlorure de sodium est inférieure à 10 %

- Le colorant ainsi préparé et les teintures obtenues avec celui-ci présentent, en ce qui concerne la nuance, le rendement et le comportement rhéologique (absence de gélification) les mêmes qualités que le colorant obtenu
- 25 suivant l'exemple 1 et les teintures correspondantes.

EXEMPLE 10 :

On introduit 292 parties de 2-amino-diphénylsulfone dans un mélange de 1190 parties d'acide chlorhydrique à 31% et 650 parties d'eau. On chauffe à 108°C. Au bout de 10 minutes
5 la 2-amino-diphénylsulfone est entièrement dissoute. On ajoute, à la solution chaude, 3380 parties de glace et 4370 parties d'eau et on diazote pendant 10 minutes en ajoutant, goutte à goutte, 175 parties d'une solution à 40% de nitrite de sodium à une température de +4 à +10°C. Après avoir agité pendant 3 heures, on élimine
10 le nitrite en excès par addition d'acide amido-sulfonique et on clarifie par filtration. On a ainsi diazoté 80% (soit 233 parties) de la 2-amino-diphénylsulfone mise en jeu, qui se trouvent à l'état de sel de diazonium dans le filtrat; 59 parties (20%) de la 2-amino-diphénylsulfone restent non converties dans le gâteau de
15 filtration. On peut réutiliser cette portion dans des réactions ultérieures.

On ajoute, tout en agitant énergiquement, à la solution du sel de diazonium, 239 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique sous la forme d'une suspension aqueuse. On
20 amène le pH du mélange de copulation à 1,2 en 20 minutes par introduction de 1470 parties d'acétate de sodium. La copulation terminée, on chauffe le mélange à 90-95°C, on laisse ensuite refroidir en agitant énergiquement et on essore à 60-70°C. On lave avec 4200 parties d'une solution que l'on a préparée en agitant
25 120 parties de chlorure de sodium et 45 parties d'acide chlorhydrique à 31% dans 1400 parties d'eau, puis en complétant avec de l'eau 4200 parties. On sèche à 100°C le gâteau de filtration bien essoré et on obtient 465 parties d'un colorant dont la teneur en chlorure de sodium est inférieure à 10%. On soumet le colorant
30 ainsi préparé aux essais décrits à l'exemple 1 b) à d). Le colorant montre le même comportement avantageux que celui préparé suivant les exemples 1 et 9.

EXEMPLE 11 :

Dans un mélange de 500 g d'acide sulfurique
35 concentré et 540 g de glace, on introduit 233 g de 2-amino-diphénylsulfone. A une température de +8 à +15°C, on diazote en ajoutant, goutte à goutte, 317 g d'acide nitrosylsulfurique à 40,6%. Après avoir agité pendant 2 heures, on élimine l'agent

de diazotation en excès par 1 g d'acide amidosulfonique. On ajoute 1250 g d'eau glacée et on clarifie la solution par filtration.

La synthèse ultérieure (copulation) et le traitement complémentaire du colorant s'effectuent comme à l'exemple 9.

5 Le colorant ainsi préparé et les teintures obtenues avec celui-ci présentent, en ce qui concerne la nuance, le rendement et le comportement rhéologique (absence de gélification) les mêmes qualités que le colorant préparé suivant les exemples 1 et 9 et les teintures correspondantes.

10 EXEMPLE 12.

Dans 1040 parties d'acide sulfurique à 45,7%, on introduit 233 parties de 2-amino-diphénylsulfone et on diazote entre +8 et +15°C en ajoutant goutte à goutte 317 parties d'acide nitrosylsulfurique à 40,6%. On détruit l'agent de diazotation en excès par 1 partie d'acide amidosulfonique, on ajoute 1250 parties d'eau glacée et on clarifie ensuite la solution du sel de diazonium par filtration.

20 Tout en agitant énergiquement, on ajoute 239 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique sous forme d'une suspension dans 1100 parties d'eau. On amène le pH du mélange de copulation à 1,2 en 20 minutes par introduction de 2600 parties d'acétate de sodium. La copulation terminée, on chauffe le mélange à 90-95°C, puis on laisse refroidir en agitant énergiquement et onessore à 60-70°C. On lave avec 4200 parties d'une solution
25 que l'on a préparée en agitant 120 parties de chlorure de sodium et 45 parties d'acide chlorhydrique à 31% dans 1400 parties d'eau, puis en complétant avec de l'eau à 4200 parties. On sèche le gâteau de filtration bien essoré à 100°C et on obtient 460 parties de colorant dont la teneur en chlorure et sulfate de sodium est
30 inférieure à 10%.

On soumet le colorant aux essais décrits à l'exemple 1. Il montre les mêmes propriétés favorables que le colorant de l'exemple 1.

EXEMPLE 13 :

35 On mélange en broyant 50 parties du colorant préparé suivant l'exemple 1 avec 48 parties de saccharose, 1,5 partie du produit d'addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'alcools gras du suif et 0,5 partie d'un agent anti-poussière à base d'huile minérale. On obtient ainsi une compo-

tion tinctoriale mouillante et très soluble. On peut teindre avec celle-ci la laine et les fibres de polyamide en nuances claires et régulières, d'un rouge tirant sur le bleu.

EXEMPLE 14 :

- 5 On mélange en broyant 45 parties du colorant préparé suivant l'exemple 2 avec 5 parties du colorant C.I. Acid Blue 40, 48 parties de maltodextrine, 1,5 partie du produit d'addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'alcools gras du suif et 0,5 partie d'un agent anti-poussière à base d'huile
- 10 minérale. On obtient ainsi une composition tinctoriale qui mouille bien et se dissout facilement. Elle teint la laine et les fibres de polyamides en nuances bien unies, rouge tirant fortement sur le bleu.

EXEMPLE 15 :

- 15 On mélange par broyage 40 parties du colorant préparé suivant l'exemple 9 avec 10 parties du colorant C.I. Acid Red 73, 48 parties de saccharose, 1,5 partie du produit d'addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'alcools gras du suif et 0,5 partie d'un agent anti-poussière à base d'huile minérale.
- 20 On obtient ainsi une composition tinctoriale, mouillante et très soluble, qui teint la laine et les fibres de polyamides en nuances bien unies, rouge tirant légèrement sur le bleu.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de préparation du colorant C.I. Acid Red 42 ayant des propriétés technologiques améliorées, sous sa forme acide, avec une teneur en électrolytes étrangers inférieure à 15% en poids, procédé caractérisé en ce que l'on agite ou dissout la 2-amino-diphénylsulfone dans un acide minéral aqueux, on la diazote et on copule le diazoïque avec l'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique à un pH de 0,5 à 3,5, qui est ajusté à l'aide de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux (fixateurs d'acides) d'acides minéraux ou d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 1 à 3 atomes de carbone, on chauffe la suspension du colorant obtenue à une température allant de 40 à 130°C, on filtre ou on centrifuge entre 30 et 100°C et on lave éventuellement le colorant avec une solution aqueuse à 1,5-10% en poids environ de sels de métaux alcalins d'acides minéraux forts.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on lave avec une solution aqueuse d'un sel d'un métal alcalin d'un acide minéral fort.

3.- Compositions tinctoriales qui contiennent le colorant préparé suivant l'une des revendications 1 et 2, ainsi que des diluants non ioniques et, éventuellement, des agents anti-poussière, des mouillants et des colorants pour le nuancage.

4.- Compositions tinctoriales suivant la revendication 3, caractérisées en ce qu'elles renferment, comme diluants non ioniques, de la méthyl-cellulose, de la dextrine, de la maltodextrine ou du saccharose.

5.- Utilisation du colorant préparé suivant l'une des revendications 1 et 2, ou d'une composition tinctoriale suivant l'une des revendications 3 et 4 pour la teinture ou l'impression de fibres naturelles ou synthétiques contenant de l'azote.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.